

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT PREPARED THEREFROM

Patent Number: JP10053759
Publication date: 1998-02-24
Inventor(s): ENOKIDA TOSHIO; TAMANO MICHIKO; ONIKUBO SHIYUNICHI; OKUTSU SATOSHI
Applicant(s):: TOYO INK MFG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10053759
Application Number: JP19960212283 19960812
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K11/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel org. electroluminescent element material which causes electrons to be injected from a cathode ray tube efficiently and is excellent in luminescent characteristics and to obtain an org. electroluminescent element which exhibits high luminance and luminous efficiency and hardly undergoes degradation by using the same.

SOLUTION: This material is represented by formula I [wherein R<1> to R<6> are each a group represented by formula II (wherein X<1> is H, cyano, alyl, etc.; and X<2> and X<3> are each alkyl or aryl provided they may combine with each other to form a hetrocyclic group contg. O, S, or N), H, halogen, cyano, alkyl, etc., provided that at least one of them is a group represented by formula II and that they may combine with each other to form a ring; M is a di- to tetravalent metal atom; and n is 2-4] and is used for providing an org. electroluminescent element of which the luminous layer comprising a plurality of thin org. compd. layers and sandwiched between a pair of electrodes has at least one layer contg. the material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53759

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平8-212283

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 8 月12日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

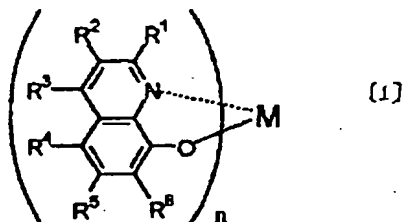
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

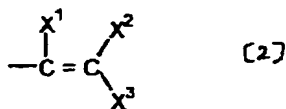
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 陰極からの電子注入効率と発光特性が良好な有機エレクトロルミネッセンス素子材料により、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく高信頼性のエレクトロルミネッセンス E L 素子を提供する。

【解決手段】 一般式 1 の有機 E L 素子材料。



[R¹ ~ R⁶ は独立に一般式 2 の基



(X¹ は水素、シアノ、アルキル、アリール、複素環基、X² と X³ はアルキル、シクロアルキル、アリー

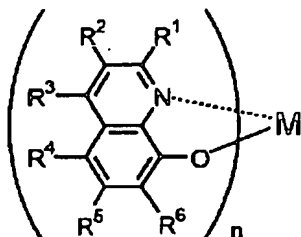
ル、複素環基を表し、X² と X³ が互いに結合して酸素、硫黄または窒素を含んで良い環を形成しても良い。) 、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、水酸基、シロキシ、アシル、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アミノ、アリール、シクロアルキル、アリールオキシ、アリールチオ、複素環基を表し、R¹ ~ R⁶ の 1 つ以上が一般式 2 の基である。M は 2 ~ 4 価の金属、n は 2 ~ 4 の正の整数を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

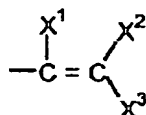
【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される置換基

一般式〔2〕

【化2】



〔式中、 X^1 は、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 X^2 および X^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 X^2 と X^3 が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。）、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが一般式〔2〕で示される置換基である。 $R^1 \sim R^6$ の隣接する置換基同士が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。 M は、2価ないし4価の金属原子を表し、 n は2～4の正の整数を表す。〕

【請求項2】 R^1 が一般式〔2〕で示される置換基である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項3】 一対の電極間に、発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1もしくは2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス

素子。

【請求項4】 発光層が請求項1もしくは2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 発光層と陰極との間の少なくとも一層が請求項1もしくは2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面光源や発光表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用電子注入材料および高輝度、長寿命の発光素子によるものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、発光層において電子と正孔とが再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧下において輝度は数100（cd/m²）、最大発光効率は1.5（lm/W）であり、実用領域に近い性能を達成している。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構造の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体等の金属錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、素子劣化も問題は解決されていない。未だ、発光輝度や発光効率が高く、長時間にわたり安定な発光特性を有する発光材料はなく、発光材料の開発が望まれている。

【0005】また、有機EL素子の有機層の正孔注入材料は、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さ

く、正孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子注入材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

【0006】現在までに提案された正孔注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3,820,989号、特開昭51-93,224号、特開昭55-108,667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,180,730号、米国特許第4,232,103号、特開昭55-144,250号、特開昭56-119,132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190,953号、特開昭59-195,658号）等がある。

【0007】電子注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子注入材料を使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0008】現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、未だ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、より高い発光効率であり、長寿命の有機EL素子の開発のための有機材料の開発が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、陰極からの電子注入効率が良好であり、発光特性が良好な有機エレクトロルミネッセンス素子材料により、高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子材料を提供することにより、さらには、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]もしくは一般式[2]で示される少なくとも一種の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用した有機EL素子が、発光特性および電子注入特性が良好であり、発光寿命の安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

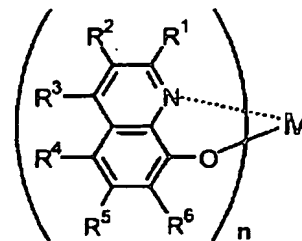
【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素

子材料に関する。

一般式[1]

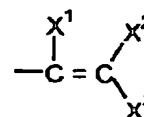
【化3】



〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、下記一般式[2]で示される置換基

一般式[2]

【化4】



（式中、 X^1 は、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 X^2 および X^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 X^2 と X^3 が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。）水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが一般式[2]で示される置換基である。 $R^1 \sim R^6$ の隣接する置換基同士が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。 M は、2価ないし4価の金属原子を表し、 n は2～4の正の整数を表す。]

【0011】更に本発明は、 R^1 が一般式[2]で示される置換基である上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0012】更に本発明は、一対の電極間に、発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】更に本発明は、発光層が上記有機エレクト

ロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。更に本発明は、発光層と陰極との間の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】さらに本発明は、一对の電極間に、発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0015】さらに本発明は、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0016】さらに本発明は、発光層と陰極との間の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0017】本発明で示される化合物の $R^1 \sim R^6$ の置換基について説明する。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。アルキル基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基等がある。アルコキシ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基等がある。アルキルチオ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基、ペンタフルオロプロピルチオ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルチオ基等がある。アミノ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-ナフチル-1-フェニルアミノ基等がある。アリール基の具体例としては、炭素数1~40が好ましく、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、o, m, p-ターフェニル基、アントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、9-フェニルアントラニル基、9, 10-ジフェニルアントラニル基、ビレニル基等がある。シクロアルキル基の具体例としては、炭素数4~20が好ましく、シクロベンチル基、シクロヘキシ

ル基、ノルボナン基、アダマンタン基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シアノシクロヘキシル基等がある。アリールオキシ基の具体例としては、酸素原子を介して上記アリール基が結合した基がある。アリールチオ基の具体例としては、硫黄原子を介して上記アリール基が結合した基がある。酸素原子または硫黄原子を含有しても良い複素環基の具体例としては、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、ジシアノフルオレン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、デントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフエン基、アントラキノーン基、アクリドン基、フェノチアジン基等がある。

【0018】上記記載の基に付加しても良い置換基の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルフ

オン酸基、イミド基、シアノ基、ニトロ基等がある。また、上記記載のアリール基、シクロアルキル基、アリーロキシ基、アリールチオ基、複素環基等が置換基であっても良い。

【0019】また、 $X^1 \sim X^3$ の基および置換基としては、 $R^1 \sim R^6$ で記載された上記の基及び置換基と同様の基の中から選択されるが、これらに限られるものではない。

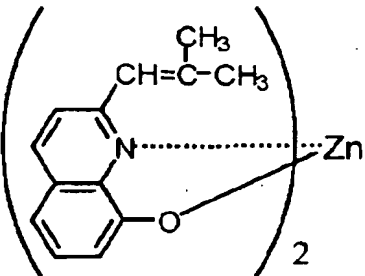
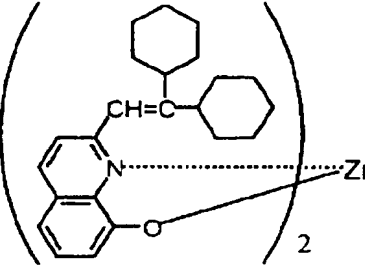
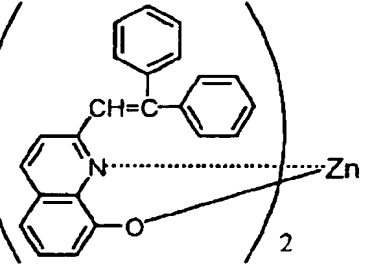
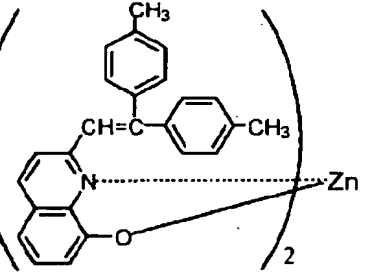
【0020】また、一般式〔1〕において、Mとして好ましい金属原子は、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、鉄、銅、白金、パラジウム、錫、ストロンチウム、スカンジ

ウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ジルコニウム、珪素、ゲルマニウム等の2～4価の金属原子を示すが、これらに限られるものではない。nは金属原子の価数により異なり、2価金属の場合2、3価金属の場合3、4価金属の場合4である。

【0021】以下に、本発明の有機EL素子に使用される一般式〔1〕もしくは一般式〔3〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限られるものではない。

【0022】

【表1】

No.	化 学 構 造
1	
2	
3	
4	

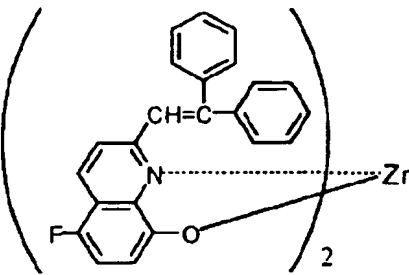
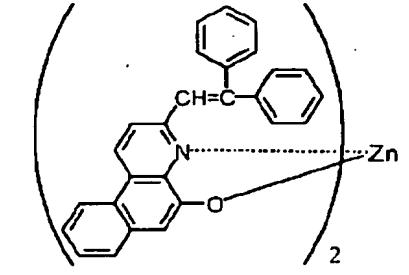
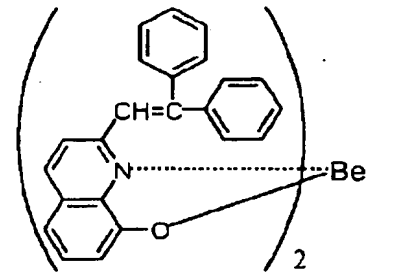
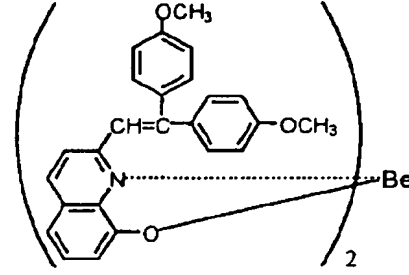
No.	化 学 構 造
5	
6	
7	
8	

No.	化 学 结 构
9	
10	
11	
12	

【0025】

No.	化 学 结 造
13	
14	
15	
16	

【0026】

No.	化 学 構 造
17	
18	
19	
20	

No.	化 学 结 构
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	

【0028】

No.	化 学 结 构
2 5	
2 6	
2 7	
2 8	

【0029】

No.	化 学 構 造
29	
30	
31	
32	

【0030】

No.	化 学 構 造
33	
34	
35	
36	

【0031】

No.	化 学 構 造
37	
38	
39	

【0032】

【表1】

No.	化 学 構 造
40	
41	
42	
43	

【0033】

【0034】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、発光材料もしくは電子注入材料として使用することができ、それぞれ、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、必要があれば他の正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力、陰極からの電子注入性、および発光特性が良好なので、有機EL素子の発光層もしくは電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0035】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性もしくは電子輸送性を有している場合もある。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層

／陰極)、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子があるがこれらに限られるものではない。

【0036】(陽極／正孔注入層／発光層／陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増大することができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。(陽極／発光層／電子注入層／陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上するので、発光輝度や発光効率を向上させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0037】また、有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にして、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。

【0038】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

【0039】本発明の一般式[1]の化合物を電子注入材料として使用した有機EL素子の発光層の発光材料もしくはドーピング材料としては、以下の化合物が挙げられる。アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ジアミン、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、金属錯体化合物、等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。上記材料はドーピング材料として、ホスト材料と共に発光層を形成して、高発光特性を有する発光層を形成すること

ができる。

【0040】その中でも、金属錯体化合物、ビススチリル色素やジアミン色素等の低分子発光性化合物、共役性高分子等があげられるが、これらに限られるものではない。金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキノリノナト)リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ビフェノラート)ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾトリアゾリナト]フェノラート)亜鉛等があるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0041】発光材料に使用されるビススチリル色素としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基を連結基としたビススチリル色素がある。

【0042】発光材料に使用されるジアミン色素としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基を連結基としたジアミン色素がある。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0043】発光材料に使用される共役性高分子の連結基としては、C, N, H, O, Sから選ばれる1~200個の原子で構成される化学的に合理的な組合わせからなる二価の連結基であれば良い。具体的な連結基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基等があり、ビニル結合とともに繰り返し単位により高分子化合

物を形成する。これらの連結基の置換基としては、上記一般式〔1〕と同様の置換基が挙げられる。繰り返し単位は、2以上10000以下である。

【0044】該共役性高分子の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。例示される共役系重合体としては、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3'-メチル-ブトキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-n-オクチル-2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(1,4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9,10-アントラセンビニレン)およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0045】本発明の有機EL素子に使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ポルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0046】本発明の有機EL素子に使用する一般式〔1〕もしくは一般式〔3〕の化合物と併せて使用できる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体等とそれらの

誘導体があるが、これらに限定されるものではない。これらの電子注入材料は、一般式〔1〕もしくは一般式〔3〕の化合物と同一層に使用することもできるが、一般式〔1〕もしくは一般式〔3〕の化合物により形成される電子注入層と積層して電子注入効果を向上させることもできる。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0047】本発明の一般式〔1〕もしくは一般式〔3〕の化合物を発光材料として使用した有機EL素子に併せて使用される正孔注入材料、発光材料、ドーピング材料、電子注入材料は上記の各化合物を使用することができる。また、その際、一般式〔1〕もしくは一般式〔3〕の化合物の中から適切な化合物を選択して、電子注入材料として使用することもできる。

【0048】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0049】陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、ITO、NESAもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0050】陰極に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。

【0051】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0052】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0053】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン法等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。共重合体の場合は、適切な溶剤等に溶解した

後に湿式成膜することが好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0054】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0055】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式[1]もしくは一般式[3]の化合物を用いて、電子注入材料として使用した場合、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光材料として使用した場合、発光効率と発光輝度を高くできた。また、素子の薄膜層での電子輸送性、電子注入効率が高いために、素子として非常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0056】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

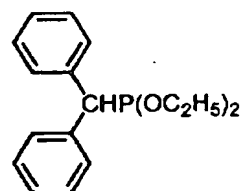
化合物(3)の合成方法

フラスコ中に、 α -プロモジフェニルメタン24.7 gおよび亜リン酸トリエチル16.6 gを加えて150°Cで3時間攪拌する。その反応液を減圧中で濃縮し、n-ヘキサン400 gを加えた後、一昼夜5°Cで冷却して結晶を析出させる。得られた結晶をろ過して乾燥させ、下記化学構造で示される化7のリン酸エステル22.7 gを得た。その後、フラスコ中に、化7のリン酸エステル16.3 g、8-ヒドロキシ-2-キノリンアルデヒド33.0 g、ナトリウムエチラート8.5 g、エタノール150 gを入れて、加熱還流下で30分攪拌する。冷却後、エタノール、精製水の順で洗浄、ろ過した後に酢酸エチルで再結晶して26.7 gの微黄色粉末を得た。

この粉末の赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル、質量分析を行った結果、下記化学構造で示される化8の化合物であることを確認した。さらに、フラスコ中に、化8の化合物16.2 g、酢酸亜鉛二水和物11.0 g、エタノール150 gを入れて50°Cで2時間攪拌する。冷却後、エタノール、精製水の順で洗浄、ろ過した後に酢酸エチル/アセトニトリルで再結晶してgの微黄色粉末を得た。この粉末の赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル、質量分析を行った結果、化合物(3)であることを確認した。

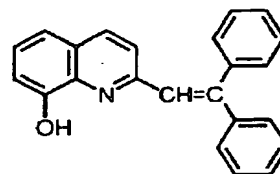
【0058】

【化5】



【0059】

【化6】



有機EL素子の発光特性の測定方法

有機EL素子の電気特性および発光特性(発光輝度、最大発光輝度)は、有機EL素子に直流もしくは交流電圧を印加して、生じた電流量と発光輝度を測定する。電源は、定電流電源もしくは定電圧電源が利用され、生じた電流を電流計で測定する。発光輝度は、生じた発光を輝度計により測定する。本発明の有機EL素子の発光輝度は、ミノルタカメラ社製のLS-100により測定した。発光効率は、(次世代表示デバイス研究会編「有機EL素子開発戦略」207頁サイエンスフォーラム社)に記載された方法で算出した。本例では、表面抵抗値10 (Ω/\square)のITO電極付きガラスを使用した。本発明の有機EL素子材料を、発光材料として使用した場合の実施例を以下に示す。

【0060】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンをテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(3)を真空蒸着して膜厚40 nmの発光層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で共蒸着して膜厚100 nmの陰極を形成して有機EL素子を得た。発光層、陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5 Vで発光輝度55 (cd/

m²)、最大発光輝度18,000(cd/m²)、5V印加時での発光効率2.3(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm²)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0061】実施例2~17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表2で示した化合物を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、マグネシウムと

銀を10:1で共蒸着して膜厚100nmの陰極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、表2に示す発光特性を示した。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。この結果から、本発明の有機EL素子材料は、優れた電子注入性発光材料であることがわかる。

【0062】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)
2	(1)	510	33,000	3.4
3	(3)	480	31,000	3.0
4	(5)	500	34,000	2.9
5	(9)	540	30,000	3.3
6	(13)	500	29,000	3.3
7	(15)	480	31,000	3.1
8	(16)	470	30,000	2.7
9	(20)	440	35,000	3.5
10	(26)	430	29,000	3.3
11	(30)	390	29,000	3.2
12	(32)	490	33,000	2.2
13	(33)	460	31,000	2.1
14	(36)	390	35,000	3.3
15	(38)	330	32,000	3.6
16	(39)	300	33,000	3.4
17	(41)	310	36,000	3.0

発光輝度と発光効率は直流5(V)印加時の値を示す。

【0063】実施例18

ITO電極付きガラス板とN,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンとの間に、無金属フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度860(cd/m²)、最大発光輝度33,000(cd/m²)、5V印加時での発光効率3.3(lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。本実施例の素子は、直流電圧5Vでの発光輝度が高く、低電圧で駆動する際に有利である。

【0064】実施例19

陰極をアルミニウムとリチウムを100:2で共蒸着する以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度770(cd/m²)、最大発光輝度42,000(cd/m²)、5V印加時での発光効率3.8(lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持さ

れた。

【0065】比較例1

発光材料として、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度190(cd/m²)、最大発光輝度14,000(cd/m²)、5V印加時での発光効率1.2(lm/W)の発光が得られた。

【0066】次に、本発明の有機EL素子材料を、電子注入材料として使用した場合の実施例を以下に示す。

実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドンとを50:1の重量比で真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に化合物(3)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度13

90 (cd/m²)、最大発光輝度128,000 (cd/m²)、5V印加時での発光効率11.9 (lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

【0067】実施例21

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(3)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(17)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度660 (cd/m²)、最大発光輝度37,000 (cd/m²)、5V印加時での発光効率4.7 (lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0068】実施例22

ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度300 (cd/m²)、最大発光輝度20,000 (cd/m²)、5V印加時での発光効率2.9 (lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0069】実施例23

ITO電極付きガラス板に代えて、洗浄した表面抵抗値10 (Ω/□)のITO電極付きPESフィルム基板を使用する以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度1200 (cd/m²)、最大発光輝度43,000 (cd

/m²)、5V印加時での発光効率4.8 (lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0070】比較例2

化合物(17)に代えて、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを使用する以外は、実施例21と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで波高輝度150 (cd/m²)、最大発光輝度11,000 (cd/m²)、5V印加時での発光効率1.3 (lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、850時間で初期輝度の1/2以下の発光輝度まで低下した。

【0071】比較例3

化合物(17)に代えて、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度300 (cd/m²)、最大発光輝度15,000 (cd/m²)、5V印加時での発光効率1.7 (lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm²の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以下の発光輝度に2,200時間で低下した。

【0072】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0073】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、成膜された薄膜中の化合物の凝集が少ないために、素子の劣化を防止して、安定した発光特性および電子注入特性を得たためと思われる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内